



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 44 20 322 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/50
C 04 B 35/00
H 01 B 12/02
// H 01 F 7/22

21 Aktenzeich n: P 44 20 322.5
22 Anmeldetag: 13. 6. 94
43 Offenlegungstag: 14. 12. 95

71 Anmelder:
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

72 Erfinder:
Risse, Gunter, Dr., 01239 Dresden, DE; Fischer,
Klaus, Dr., 01187 Dresden, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 42 36 369 A1
DE 42 10 198 A1
DE 41 35 520 A1
DE 41 19 707 A1
DE 41 18 988 A1
DE 41 14 976 A1
DE 41 14 975 A1
DE 41 14 975 A1
DE 41 02 071 A1

US 52 76 011
US 51 49 681
US 51 49 681
US 50 69 742
US 50 11 823
US 49 94 437
US 49 56 336
EP 05 91 588 A1
EP 05 13 867 A2
EP 04 99 411 A1
EP 04 99 411 A1
EP 03 89 941 A1
SU 15 86 095 A1
SU 15 47 241 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 YBa₂Cu₃O_x-Hochtemperatur-Supraleiter und Verfahren zu dessen Herstellung

57 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen YBa₂Cu₃O_x-Hochtemperatur-Supraleiter zu entwickeln, der in großen Leiterlängen beziehungsweise in Form ausgedehnter hochtemperatur-supraleitender Bauteile mit einem gegenüber dem Stand der Technik erheblich kürzeren Zeitaufwand und mit hoher Stromtragfähigkeit herstellbar ist. Außerdem soll ein zur Herstellung derartiger Supraleiter geeignetes Herstellungsverfahren entwickelt werden. Die Aufgabe ist nach der Erfindung mit einem YBa₂Cu₃O_x-Hochtemperatur-Supraleiter gelöst, dessen Gefüge überwiegend aus YBa₂Cu₃O_x-Kristallen besteht, die mit den jeweils gleichnamigen Kristallachsen parallel oder annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind, wobei im Falle der annähernd parallelen Ausrichtung die gleichnamigen Kristallachsen in einem Winkel von maximal 30° voneinander abweichend ausgerichtet sind. Zur Herstellung eines derartigen Supraleiters beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, bei dem ein aus YBaCuO-Vormaterial hergestellter Körper einem Schmelztexturierungsprozeß zur Einstellung eines 123-Wachstums unterworfen wird, wobei erfindungsgemäß am Anfang des Schmelztexturierungsprozesses am Ort des beginnenden 123-Wachstums durch eine rasche Abkühlung und/oder durch eine rasche Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes eine Unterkühlung mit einem Wachstum von 123-Stengelkristallen ausgelöst wird. Dann wird die Unterkühlung an der Stengelkristall-Wachstumsfront durch eine Bewegung des Körpers in einem ...

DE 44 20 322 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 050/280

4/30

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen neuen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Hochtemperatur-Supraleiter und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der Supraleiter kann in den verschiedensten geometrischen Formen ausgeführt sein, beispielsweise in Draht-, Band- oder Rohrform, als supraleitende Leiterbahn auf einem metallischen Träger oder als Supraleiterwerkstoff in einer metallischen Hülle. Derartige Supraleiter sind unter anderem verwendbar für Magnete, elektrische Maschinen und Energieübertragungskabel.

Es sind bereits $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Hochtemperatur-Supraleiter bekannt, die unter Anwendung einer Schmelztexturierung hergestellt werden. Hierbei wird z. B. in einem aus YBaCuO -Material vorgefertigten Körper durch eine definierte Temperaturbehandlung, die ein partielles Schmelzen bewirkt, die supraleitende 123-Phase erzeugt (K. Salama and V. Selvamanickam: Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 585–88). Zur Herstellung strangförmiger Leiter muß im Zuge der Temperaturbehandlung die Verschiebung der 123-Phasen-Wachstumsfront über die gesamte Leiterlänge erfolgen. Die 123-Phase liegt dann im fertigen Supraleiter teilweise in Form von Einkristallen vor, welche sich bei Einhaltung optimaler Herstellungsbedingungen über den gesamten stromführenden Bereich erstrecken. Aus der geringen Wachstumsgeschwindigkeit der 123-Phase resultiert eine geringe Verschiebegeschwindigkeit von nur wenigen mm/h bei der Temperaturbehandlung. Damit sind große Leiterlängen auf diese Weise in vertretbarer Zeit nicht herstellbar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Hochtemperatur-Supraleiter zu entwickeln, der in großen Leiterlängen beziehungsweise in Form ausgedehnter hochtemperatur-supraleitender Bauteile mit einem entscheidend kürzeren Zeitaufwand und mit hoher Stromtragfähigkeit herstellbar ist. Außerdem soll ein zur Herstellung derartiger Supraleiter geeignetes Herstellungsverfahren entwickelt werden.

Die Aufgabe ist nach der Erfindung mit einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Hochtemperatur-Supraleiter gelöst, dessen Gefüge überwiegend aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen besteht, die mit den jeweils gleichnamigen Kristallachsen parallel oder annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind, wobei im Falle der annähernd parallelen Ausrichtung die gleichnamigen Kristallachsen in einem Winkel von maximal 30° voneinander abweichend ausgerichtet sind.

Im Falle eines strangförmigen Supraleiters sind die Längsachsen der Kristalle senkrecht oder annähernd senkrecht zur Längsachse des Leiterstranges ausgerichtet.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht das Gefüge des Supraleiters zu mindestens 70 Volumen-% aus parallel oder annähernd parallel zueinander ausgerichteten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen.

Mit dem erfindungsgemäßen Gefüge des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Hochtemperatur-Supraleiters wird eine hohe Stromtragfähigkeit über die Korngrenzen der 123-Kristalle hinweg erreicht und sind Stromdichtewerte $> 10^4 \text{ A/cm}$ bei 77K/0T möglich.

Zur Herstellung eines derartigen Supraleiters beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, bei dem ein aus YBaCuO -Vormaterial hergestellter Körper einem Schmelztexturierungsprozeß zur Einstellung eines 123-Wachstums unterworfen wird, wobei erfindungsgemäß am Anfang des Schmelztexturierungsprozesses am Ort des be-

ginnenden 123-Wachstums durch eine rasche Abkühlung und/oder durch eine rasche Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes eine Unterkühlung mit einem Wachstum von 123-Stengelkristallen ausgelöst wird. Dann wird die Unterkühlung an der Stengelkristall-Wachstumsfront durch eine Bewegung des Körpers in einem Temperaturgradienten der durch Verschiebung des Temperaturgradienten relativ zum Körper mit einer Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 50 K/h aufrechterhalten.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit ein Gefüge zu erreichen, das sich durch eine sehr gute Stromtragfähigkeit auszeichnet. Der Zeitfaktor kommt dabei besonders vorteilhaft bei strangförmigen Leitern zum Tragen, bei denen das 123-Wachstum quer zu deren Längsachse bewirkt werden kann. Hierbei wird die für das Kristallwachstum benötigte Zeit im wesentlichen nur von den Querschnittsabmessungen des Leiters bestimmt.

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung wird an der Stengelkristall-Wachstumsfront eine Unterkühlung im Bereich von 30 bis 80 K, bezogen auf die peritektische Temperatur für den während des Wachstums der 123-Phase herrschenden Sauerstoffpartialdruck, eingestellt und diese Unterkühlung durch eine Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 50 K/h aufrechterhalten. Besonders günstig ist eine Unterkühlung im Bereich von 55 bis 65 K in Verbindung mit einer Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 15 bis 40 K/h.

Nachstehend ist die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Band aus AgPd -Folie, 50 m lang, 20 mm breit, 0,1 mm dick, wird durch Sputtern mit einer elektrisch isolierenden Schicht aus ZrO_2 versehen. Anschließend wird mittels "doctor-plate"-Verfahren eine YBaCuO -Schicht mit einer Dicke von 0,6 mm aufgebracht. Aus dem beschichteten Band wird eine "pancake"-Spule gewickelt und anschließend der organische Binder der YBaCu -Schicht bei Temperaturen bis 600°C ausgebrannt. Die Spule wird in waagerechter Lage in einem O_2 -Gemisch mit einem O_2 -Gehalt von 8% auf 1020°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur 2 Minuten gehalten. Anschließend wird durch eine rasche senkrechte Bewegung der Spule in einem Temperaturgradienten eine Unterkühlung im untersten Bereich der Spule bewirkt, indem dort eine Temperatur von 990°C eingestellt wird. Gleichzeitig erfolgt die Umstellung der Atmosphäre auf Sauerstoff. Die Spule wird bei den angegebenen Temperaturbedingungen 20 Minuten gehalten. Infolge dieser Verfahrensweise bildet sich im unterkühlten Bereich der Spule ein zur Oberseite der Spule orientiertes Stengelkristallgefüge. Im Anschluß wird die Spule durch eine senkrechte Bewegung in einem senkrechten Temperaturgradienten mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/h bis auf $< 850^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei die Unterkühlung an der Stengelkristall-Wachstumsfront aufrechterhalten wird. Nach Abschluß der Gefügeausbildung wird eine Temperung in Sauerstoffatmosphäre vorgenommen.

Auf diese Weise hergestellte Spulen weisen ein Gefüge auf, das überwiegend aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Stengelkristallen besteht, deren Längsachsen parallel der annähernd parallel zueinander stehen und zwischen Ober- und Unterseite der Spule verlaufen. Mit diesem Gefüge werden

Stromdichtewerte $> 10^4$ A/cm bei 77 K/OT erreicht.

Die Spulen können in resistiven Strombegrenzern eingesetzt werden.

Beispiel 2

Ein 60 mm langes AgPd-Rohr mit 30 mm Außendurchmesser und einer Wanddicke von 0,1 mm wird mittels Bedampfen mit einer BaHfO₃-Schicht versehen. Anschließend wird eine YBaCu-Schicht durch ein Spray-Pyrolyse-Verfahren aufgebracht, bei dem eine Y-, Ba-, Cu-Nitratlösung (mit Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3) auf das Rohr gesprüht wird. Gleichzeitig werden die Nitrate bei einer Temperatur von 950°C, die durch die fokussierte Strahlung einer Halogenlampe erzeugt wird, zersetzt. Danach wird das Rohr in senkrechter Position in einem O₂-Gemisch mit einem O₂-Gehalt von 8% auf 1020°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur 2 Minuten gehalten. Anschließend wird durch eine rasche senkrechte Bewegung des Rohres in einem Temperaturgradienten eine Unterkühlung im untersten Bereich des Rohres bewirkt, indem dort eine Temperatur von 990°C eingestellt wird. Gleichzeitig erfolgt die Umstellung der Atmosphäre auf Sauerstoff. Das Rohr wird bei den angegebenen Temperaturbedingungen 20 Minuten gehalten. Infolge dieser Verfahrensweise bildet sich im unterkühlten Bereich des Rohres ein zum oberen Ende des Rohres orientiertes Stengelkristallgefüge. Im Anschluß wird das Rohr durch eine senkrechte Bewegung in einem senkrechten Temperaturgradienten mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/h bis auf $< 850^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei die Unterkühlung an der Stengelkristall-Wachstumsfront aufrechterhalten wird. Nach Abschluß der Gefügeausbildung wird eine Temperung in Sauerstoffatmosphäre vorgenommen.

Auf diese Weise hergestellte Rohre weisen ein Gefüge auf, das überwiegend aus YBa₂Cu₃O_x-Stengelkristallen besteht, deren Längsachsen parallel oder annähernd parallel zueinander stehen und zwischen dem unteren und dem oberen Ende des Rohres verlaufen. Mit diesem Gefüge werden Stromdichtewerte $> 10^4$ A/cm bei 77 K/OT erreicht.

Die Rohre können in der Elektronik zur Abschirmung elektromagnetischer Felder eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. YBa₂Cu₃O_x-Hochtemperatur-Supraleiter, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Gefüge überwiegend aus YBa₂Cu₃O_x-Kristallen besteht, die mit den jeweils gleichnamigen Kristallachsen parallel oder annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind, wobei im Falle der annähernd parallelen Ausrichtung die gleichnamigen Kristallachsen in einem Winkel von maximal 30° voneinander abweichend ausgerichtet sind.
2. Supraleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle eines strangförmigen Leiters die Längsachsen der Kristalle senkrecht oder annähernd senkrecht zur Längsachse des Leiterstranges ausgerichtet sind.
3. Supraleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Gefüge zu mindestens 70 Volumen-% aus parallel oder annähernd parallel zueinander ausgerichteten YBa₂Cu₃O_x-Kristallen besteht.
4. Verfahren zur Herstellung von YBa₂Cu₃O_x-Hochtemperatur-Supraleitern, bei dem ein aus

YBaCuO-Vormaterial hergestellter Körper einem Schmelztexturierungsprozeß zur Einstellung eines 123-Wachstums unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß am Anfang des Schmelztexturierungsprozesses am Ort des beginnenden 123-Wachstums durch eine rasche Abkühlung und/oder durch eine rasche Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes eine Unterkühlung mit einem Wachstum von 123-Stengelkristallen ausgelöst wird, und daß die Unterkühlung an der Stengelkristall-Wachstumsfront durch eine Bewegung des Körpers in einem Temperaturgradienten oder durch Verschiebung des Temperaturgradienten relativ zum Körper mit einer Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 50 K/h aufrechterhalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß an der Stengelkristall-Wachstumsfront eine Unterkühlung im Bereich von 30 bis 80 K, bezogen auf die peritektische Temperatur für den während des Wachstums der 123-Phase herrschenden Sauerstoffpartialdruck, eingestellt und diese Unterkühlung durch eine Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 50 K/h aufrechterhalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß an der Stengelkristall-Wachstumsfront eine Unterkühlung im Bereich von 55 bis 65 K aufrechterhalten und für die Abkühlung des Stengelkristallgefüges eine Abkühlgeschwindigkeit im Bereich von 15 bis 40 K/h angewandt wird.

- Leers ite -
